

海南柏木阴沉木挥发油的化学成分分析及 耐腐性研究



YAN Zong-da

严宗达, 卢圣楼, 郭飞燕, 阎瑾, 何光鸿, 王博云,
周占胜, 周志斌, 刘红*, 于长江

(海南师范大学化学与化工学院, 热带药用植物化学省部共建
教育部重点实验室, 海南海口 571158)

摘要: 采用 GC-MS 法对海南柏木阴沉木挥发油的化学成分进行了分析, 共分离出 56 个色谱峰, 鉴定出 39 种化合物, 占总离子流出峰面积的 91.843%。应用色谱峰面积归一法分析各成分的质量分数, GC 含量较高的物质有: 柏木醇(23.516%)、邻苯二甲酸(11.843%)、D-柠檬烯(10.103%)、邻苯二甲酸二丁酯(9.843%) 和苯酚(5.324%) 等。耐腐性试验结果表明, 海南柏木阴沉木对密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum* Murr.) 和彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor* Quel) 具有较好的耐腐性(木材平均质量损失率: 基部 4.365%, 中部 4.58%)。

关键词: 阴沉木; 挥发油; 化学成分; 耐腐性

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)05-0111-04

Chemical Composition and Corrosion Resistance of the Essential Oil from Buried Wood of Hainan Cypress

YAN Zong-da, LU Sheng-lou, GUO Fei-yan, YAN Jin, HE Guang-hong, WANG Bo-yun,
ZHOU Zhan-sheng, ZHOU Zhi-bin, LIU Hong, YU Chang-jiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University; Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Haikou 571158, China)

Abstract: The chemical constituents of essential oil from buried wood of Hainan Cypress were separated and identified by GC-MS. Relative contents of essential oil were determined by peak area normalization. 39 compounds from the essential oil were separated and identified, which account for 91.843% of total essential oil. The main chemical constituents and contents were cedrol (23.516%), phthalic acid (11.843%), D-limonene (10.103%), dibutyl phthalate (9.843%) and phenol (5.324%). The test of the corrosion resistance showed that Hainan Cypress had strong inhibitory on growth on *Gloeophyllum trabeum* Murr and *Coriolus versicolor*. (4.365% and 4.58% of weight loss of wood sample were determined in the base and middle of Cypress Gloomy wood respectively)

Key words: buried wood; essential oil; chemical composition; corrosion resistance

阴沉木又称乌木、乌龙木、炭化木,属世界级名木及一类珍稀木材。该木材切面光滑、材质坚硬、木纹细腻、永不褪色且具有永不腐朽、永不生虫、永不发霉、永不开裂等明显特点^[1]。系远古时期原始森林中的大片名贵木材,受地震、山洪、泥石流等重大自然灾害侵袭,成为被深埋于江河、湖泊、海底的枯木残根,在缺氧、高压以及细菌和微生物的作用下慢慢碳化而形成。由于在地下多年,出土后木材含水量高,密度较大,有沉于水的特点故命名为阴沉木^[2-3]。柏木阴沉木颜色为红褐色,材质坚韧,结构细腻,纹理致密,气味芳香,切削后表面光滑,折光性强。为了进一步开发海南柏木阴沉木挥发油的价值,利用

收稿日期: 2011-11-21

基金项目: 海南高等学校优秀中青年骨干教师项目(无编号); 海南师范大学大学生创新性实验计划(cxsy1005)

作者简介: 严宗达(1989-),男,广东四会人,本科生,从事天然产物纯化分析

* 通讯作者: 刘红, 博士, 教授, 硕士生导师; E-mail: lhyd123@sohu.com。

GC-MS 法分析鉴定了海南柏木阴沉木挥发油的化学成分^[4],并研究了其耐腐蚀性。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

1.1.1 植物材料 海南柏木阴沉木由海南省博物馆提供。

1.1.2 供试菌种 密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum* Murr.)和彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)均由海南大学(儋州校区)农学院提供。

1.1.3 试验仪器 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;DZF-6050 型真空干燥箱;莱利达 H2-9211K 恒温振荡器;HHS 型电热恒温水浴锅;GNP-9080 型隔水式恒温培养箱;SW-CJ 无菌工作台,吴江市博士净化设备有限公司;手提式压力蒸汽灭菌器,上海华线医用仪器公司。

1.1.4 试验试剂 新鲜的马铃薯、琼脂粉、葡萄糖、乙醇(95%)、乙醚、无水硫酸钠均为国产分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油提取 将海南柏木阴沉木烘干粉碎,适量高纯蒸馏水浸泡 12 h,用挥发精油提取器按常规水蒸气回流法蒸煮 10 h 直至挥发油的量不再增加;馏出液用乙醚萃取 3 次,合并萃取液,无水硫酸钠干燥,回收乙醚得淡黄色具特异芳香气味的挥发性油,出油率为 4.36%。

1.2.2 GC-MS 仪器及分析条件 色谱条件:色谱柱(DB-5,30 m × 0.25 mm)进行分析。载气为氦气,流速 1 mL/min;柱温从 50 °C 以 3 °C/min 升温至 250 °C,然后保持 2 min;汽化室温度为 220 °C;进样量 1 μL,分流比 40:1。

质谱条件:离子源为 EI 源,离子源温度为 200 °C;溶剂延迟 2 min,质量范围为 50~500 u。采用美国 NIST'98 数据库和挥发性成分的 GC-MS 定性谱库对其进行定性定量分析,挥发油成分 GC 含量的确定为面积归一化法。

1.2.3 培养基制法 将马铃薯去皮切块,加 1 000 mL 蒸馏水,煮沸 10~20 min。用纱布过滤,补加蒸馏水至 1 000 mL。加入葡萄糖和琼脂,加热溶化,分装,121 °C 高压灭菌 20 min。将接种过的试管直立于试管架上,放在 37 °C 恒温箱中培养,24 h 后观察结果。

1.2.4 木材耐腐试验 阴沉木取基部与中部边材,均为 2 cm × 2 cm × 1 cm。选用河砂木屑培养基方法^[5-6]。将密粘褶菌(*G. trabeum*)和彩绒革盖菌(*C. versicolor*)两菌种放置在葡萄糖琼脂培养基中培养 10 d,将菌丝分别接入广口瓶的培养基中,待菌丝在培养基长满时,将木材试块放入,受菌感染 3 个月取出木材试块,去掉表面菌丝和杂质,称质量并计算木材试块腐朽的质量损失率^[12]。

2 结果与amp;讨论

2.1 挥发油总离子流图

在 1.2.2 节的条件下,对海南柏木阴沉木挥发油进行分析,得总离子流图如图 1 所示。挥发油在 10 min 前出峰较多,而在 18.52、29.32 以及 45.66 min 有 3 个含量比较大的峰,这说明挥发油中存在着的几种主要成分的沸点相对较高。

2.2 挥发油 GC-MS 分析

利用气相色谱-质谱对样品进行分离和结构鉴定,各色谱峰对应质谱图经计算机检索(DATABASE/NIST 98.1)进行了定性检测,各组分 GC 含量根据总离子流图由计算机采用峰面积归一化法计算而得。依据相似度概率,给出可能分子结构,查阅相关资料,通过对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行比较,共鉴定出 39 种化合物,结果见表 1。

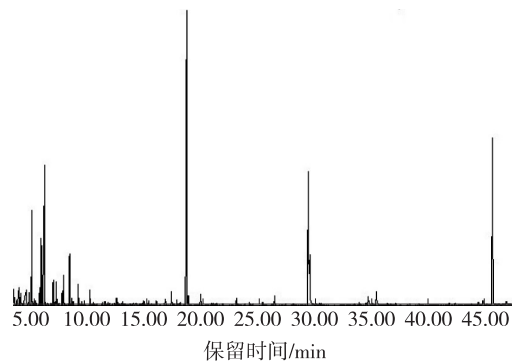


图 1 海南柏木阴沉木中挥发油的总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatogram of chemical constituents of essential oil from buried wood of Hainan Cypress

表 1 海南柏木阴沉木中挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of essential oil from buried wood of Hainan Cypress

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物 components	分子式 molecular formul	GC 含量/% GC content
1	3.142	丁酸 butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	0.144
2	3.201	2-庚烯醛 2-heptenal	C ₇ H ₁₄ O	0.121
3	3.535	己酸 hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O	1.098
4	3.664	苯酚 phenol	C ₆ H ₆ O	5.324
5	3.764	3-己烯酸(<i>E</i>)-3-Hexenoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.813
6	4.441	柠檬烯 <i>D</i> -limonene	C ₁₀ H ₁₆	10.103
7	4.511	苯甲醇 benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	0.453
8	4.779	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C ₇ H ₆ O	1.318
9	5.044	氯甲酸辛酸 octyl chloroformate	C ₉ H ₁₇ ClO	0.241
10	5.181	糠醇 2-furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.090
11	5.469	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	1.482
12	6.555	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮 2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione	C ₉ H ₁₂ O ₂	3.881
13	6.853	环己醇 cyclohexanol,5-methyl-2-(1-methylethenyl)-	C ₆ H ₁₀ O	1.198
14	7.649	冬绿油 methyl salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	0.106
15	7.742	邻苯二酚 pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	1.782
16	8.112	2,3-二氢香豆酮 benzofuran, 2,3-dihydro-	C ₈ H ₈ O	1.873
17	8.331	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯 (<i>Z</i>)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.438
18	9.009	己内酰胺 caprolactam	C ₈ H ₁₁ NO	0.170
19	9.189	正壬酸 nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.491
20	9.917	吲哚 indole	C ₈ H ₇ N	0.798
21	10.223	3,7-二甲基-6-辛酸 6-octenoic acid,3,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.740
22	11.248	香叶醇 geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.022
23	12.098	十四碳烯 1-tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	0.204
24	12.407	香草醛 vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	0.290
25	12.795	A-柏木烯 α -cedrene	C ₁₅ H ₂₄	2.258
26	12.990	萘 naphthalene	C ₁₀ H ₈	0.815
27	17.167	巨巴豆三烯酮 megastigmatrienone	C ₁₃ H ₁₈ O	1.234
28	17.657	十六烷 hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.373
29	18.520	柏木醇 cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	23.516
30	19.750	柠檬酸三乙酯 ethyl citrate	C ₁₂ H ₂₀ O ₇	1.788
31	20.856	十七烷 heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.377
32	22.939	十四酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1.395
33	24.100	十八烷 octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.797
34	29.320	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	9.843
35	29.456	棕榈酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.733
36	30.422	9,12,15-十八碳三烯酸 9,12,15-octadecatrienoic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0.253
37	33.837	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.216
38	35.345	硬脂酸 octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.222
39	45.666	邻苯二甲酸 phthalalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	11.843

由表 1 可知,各个化学组分在所选择分析条件下有较好的分离效果,已鉴定化合物占总离子流出峰面积的 91.843%。挥发油的主要成分为单萜和倍半萜类化合物,其中主要成分有柏木醇(23.516%)、邻苯二甲酸(11.843%)、*D*-柠檬烯(10.103%)、邻苯二甲酸二丁酯(9.843%)、苯酚(5.324%)等,其中柏木醇的含量与刘志明等^[13]报道的日本花心柏木 5~10 年心材的精油含量相近,由于阴沉木在水下八百多年的时间可能造成其含量略低,但是阴沉木精油中邻苯二甲酸、邻苯二甲酸二丁酯以及苯酚等化合物含量较高。

柏木醇^[7,8]是一种倍半萜醇,具有愉快而持久的柏木香气,广泛用于木香、辛香和东方型香精中,也大量用作消毒剂、卫生用品的增香剂和香精的定香剂,具有抗蚁、抗螨、抗菌的活性。此外,柏木醇也是

合成其他香料的中间体。柠檬烯^[9-11]又称苧烯,是广泛存在于植物中的一种重要的单环单萜烯,具有柠檬香气的无色液体。柠檬烯具有扩张胆囊 Oddis 括约肌,降低胆囊内压的作用,并制成胶囊制剂应用于胆囊炎、胆管炎、胆结石。此外还具有广泛的抗癌活性。Dambolena 等^[14]研究发现,柠檬烯对酵母抑菌效果很好。苯酚又名石炭酸,有特殊的气味,是重要的化工产品和中间体,还可用作消毒剂和溶剂。

2.3 耐腐蚀性试验

海南柏木阴沉木的耐腐蚀试验结果如表 2 所示。试验后的试块外形比较完整,并有一定的强度。海南柏木阴沉木的基部和中部对密粘褶菌 (*Gloeophyllum trabeum* Murr.) 和彩绒革盖菌 (*Coriolus versicolor* Quel) 耐腐性好,均属于耐腐等级^[5]。

表 2 海南柏木阴沉木耐腐蚀性试验

Table 2 Corrosion of metals from buried wood of Hainan Cypress

项目 ¹⁾ items	试验前干质量/g weight before tests	试验后气干质量/g weight after tests of air drying	试材损失/g weight loss	木材质量损失率/% weight loss of wood sample
A-1	1.7765	1.6635	0.1130	6.36
A-2	3.4072	3.2187	0.1885	5.53
B-1	3.0669	2.9942	0.0727	2.37
B-2	1.8408	1.7739	0.0669	3.63

1) A. 密粘褶菌 *Gloeophyllum trabeum* Murr.; B. 彩绒革盖菌 *Coriolus versicolor* Quel; 1. 海南柏木阴沉木基部 the base in the buried wood of Hainan Cypress; 2. 海南柏木阴沉木中部 the middle in the buried wood of Hainan Cypress

3 结论

用水蒸气蒸馏法提取海南柏木阴沉木中的挥发油,得油率 4.36%。采用 GC-MS 方法首次从该挥发油中鉴定出 39 种化合物,其中主要的成分有柏木醇 (23.52%)、邻苯二甲酸 (11.84%)、柠檬烯 (10.10%)、邻苯二甲酸二丁酯 (9.84%)、苯酚 (5.32%) 等。从耐腐蚀性试验结果看,海南柏木阴沉木对密粘褶菌 (*Gloeophyllum trabeum* Murr.) 和彩绒革盖菌 (*Coriolus versicolor* Quel) 均有很好的耐腐效果。从其化学组成及耐腐蚀性上看,海南柏木阴沉木不仅是一种上好的家具材料,其化学成分还可用于香料,防腐剂等行业。

参考文献:

- [1] 张本光. 中国阴沉木的形成与分布探讨[J]. 中国园艺文摘, 2010, 26(8): 187-188.
- [2] 陆熙娴, 周勤, 程政红. 杉木阴沉木精油化学组成的研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(2): 67-72.
- [3] 侯伯鑫, 程政红, 曾万明, 等. 我国杉木阴沉木资源的分布和利用[J]. 中南林业调查规划, 2002, 21(1): 58-60.
- [4] 古研, 赵振东, 毕良武, 等. 马尾松节油标准样品的定值研究[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(1): 21-24.
- [5] 刘星雨, 黄荣凤, 吕建雄. 热处理工艺对针叶树材耐腐蚀性及力学性能的影响[J]. 木材工业, 2011, 25(1): 16-18.
- [6] 程大莉, 蒋身学, 张齐生. 杉木热处理材的耐腐蚀性研究[J]. 木材工业, 2008, 22(6): 11-13.
- [7] 杨静, 陆顺忠, 李秋庭, 等. 冻析法从杉木油中分离柏木醇的研究[J]. 广西林业科学, 2009, 38(1): 39-41.
- [8] 叶舟, 林文雄, 陈伟, 等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2394-2398.
- [9] 张春风, 杨中林, 罗佳波. D-柠檬烯和 L-柠檬烯对盐酸川芎嗪透皮吸收的影响[J]. 药学报, 2006, 41(8): 772-777.
- [10] 杨真, 纪军, 刁风声. 右旋柠檬烯诱导人白血病细胞凋亡作用机制的初步研究[J]. 肿瘤, 2008, 28(11): 938-941.
- [11] 高红亮, 王雪梅, 孙永红, 等. 天然防腐剂柠檬烯在橙汁保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 257-259.
- [12] 陆熙娴, 陈允适, 侯伯鑫, 等. 杉木阴沉木的特性[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(2): 59-64.
- [13] 刘志明, 王海英, 王芳, 等. 日本花柏心材精油的抑菌活性分析[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(4): 27-30.
- [14] DAMBOLENA J S, LOPEZ A G, CANEPA M C, et al. Inhibitory effect of cyclic terpenes (limonene, menthol, menthone and thymol) on *Fusarium verticillioides* MRC 826 growth and fumonisin B1 biosynthesis[J]. Toxicon, 2008, 51: 37-44.